

## IMAGE FORMING METHOD

**Publication number:** JP2002351143

**Publication date:** 2002-12-04

**Inventor:** EMOTO SHIGERU; TOMITA MASAMI; YAMASHITA YUJI; SUGIYAMA KOSHIN; WATANABE KAZUTO; TANAKA CHIAKI

**Applicant:** RICOH KK

**Classification:**

- international: **G03G9/08; G03G9/087; G03G15/20; G03G9/08; G03G9/087; G03G15/20; (IPC1-7): G03G9/087; G03G9/08; G03G15/20**

- european:

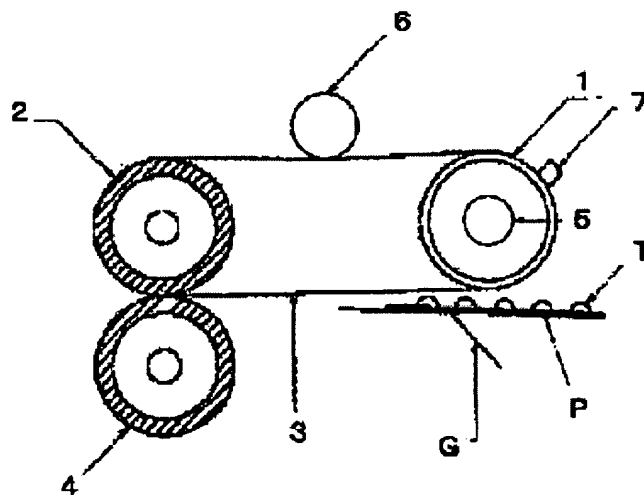
**Application number:** JP20020080698 20020322

**Priority number(s):** JP20020080698 20020322; JP20010085677 20010323

**Report a data error here**

### Abstract of JP2002351143

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an image forming method which uses a belt-like heat transfer medium, satisfies the low-temperature fixing, hot offset resistance and thermal preservation resistance for energy saving and satisfies the brightness performance in color toners and the transparent in an OHP. **SOLUTION:** The image forming method using a fixing method of heat fixing the toner image on a recording medium by heating elements,  $\geq 1$  heat transfer media heated by these heating elements and a pressurizing member for bringing the recording medium into contact with one of the heat transfer media, in which at least one of the heat transfer media is the belt-like heat transfer medium. The method of fixing the toners containing binder resins, in which the toners are the dry process toners obtained by dissolving or dispersing a prepolymer consisting of a denatured polyester resin, a compound to be extended and/or crosslinked with this prepolymer and toner composition components into an organic solvent, bringing the solution or dispersion thereof into crosslinking reaction and/or extension reaction in an aqueous medium and removing the solvent from the resultant dispersion.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-351143

(P2002-351143A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002.12.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	チーコード* (参考)	
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 6 5	2 H 0 0 0
9/08	3 6 5	15/20	1 0 2	2 H 0 3 3
15/20	1 0 2	9/08	3 8 1	
			3 3 1	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2002-80698 (P2002-80698)

(22) 出願日 平成14年3月22日 (2002.3.22)

(31) 優先権主張番号 特願2001-85677 (P2001-85677)

(32) 優先日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006747  
株式会社リコー  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 江本 茂  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(73) 発明者 富田 正実  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(74) 代理人 100116713  
弁理士 酒井 正己 (外2名)

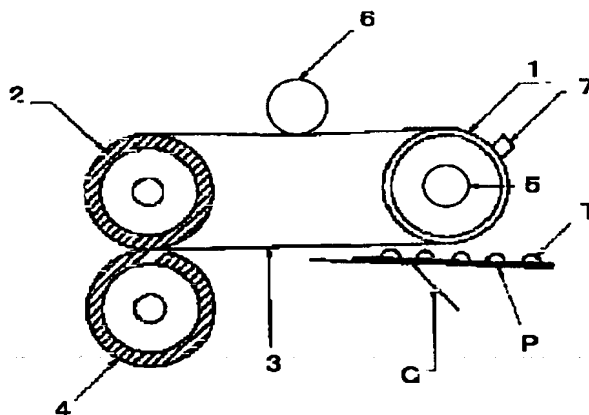
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 画像形成方法

## (57) 【要約】

【課題】 ベルト状伝熱媒体を用いる定着方法において省エネルギーのための低温定着、耐ホットオフセット性、耐熱保存性を満足しカラートナーにおいては光沢性能、OHPでの透明性を満足した画像形成方法を提供する。

【解決手段】 発熱体と、該発熱体により加熱される一つ以上の伝熱媒体、及び、該伝熱媒体の一つに記録媒体を圧接させる加圧部材とにより、記録媒体上のトナー像を加熱定着する定着方法を用いた画像形成方法において、該伝熱媒体の少なくとも一つは、ベルト状伝熱媒体であり、バインダー樹脂を含有するトナーの定着方法であって、該トナーが有機溶媒中に変性ポリエステル系樹脂からなるプレポリマー、該プレポリマーと伸長及び／又は架橋する化合物、及びトナー組成分を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を水系媒体中で架橋反応及び／又は伸長反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することにより得られた乾式トナーである画像形成方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 発熱体と、該発熱体により加熱される一つ以上の伝熱媒体、及び、該伝熱媒体の一つに記録媒体を圧接させる加圧部材とにより、記録媒体上のトナー像を加熱定着する定着方法を用いた画像形成方法において、該伝熱媒体の少なくとも一つは、ベルト状伝熱媒体であり、ベルト上に一定量のオイルを塗布させ又は塗布させず使用するバインダー樹脂を含有するトナーの定着方法であって、該トナーが有機溶媒中に少なくとも変性ポリエステル系樹脂からなるプレポリマー、該プレポリマーと伸長及び／又は架橋する化合物、及びトナー組成分を含む材料を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を水系媒体中で架橋反応及び／又は伸長反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することにより得られた乾式トナーであること特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 前記トナー中のバインダー樹脂が、前記変性ポリエステル樹脂(i)と共に、変性されていないポリエステル樹脂(ii)を含有し、(i)と(ii)の重量比が5/95～80/20であることを特徴とする請求項1記載の画像形成方法。

【請求項3】 前記トナーがワックスを含有し、トナー内部のワックス分散径が0.1～3 $\mu$ mである粒子が70個数%以上を占め、ワックスの存在は透過型電子顕微鏡(TEM)観察上で粒子表面近傍に分散しているトナーであることを特徴とする請求項1又は2記載の画像形成方法。

【請求項4】 前記トナーの貯蔵弾性率 $G'$ が80℃で $5.5 \times 10^5 \sim 5.5 \times 10^7$ (Pa)の範囲にあり、且つ180℃で貯蔵弾性率 $G'$ が $5.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4$ (Pa)の範囲にあり、80℃～130℃の範囲において損失弾性率 $G''$ と貯蔵弾性率の比( $\tan \delta = G''/G'$ )の最大値が1.5～8.0である粘弾性特性を示すトナーであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項5】 前記トナーの重量平均粒径が3.0～7.0 $\mu$ mであり、粒径分布が $1.00 \leq D_v/D_n \leq 1.20$ ( $D_v$ :重量平均粒径、 $D_n$ :個数平均粒径)であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項6】 前記変性されていないポリエステル樹脂の酸価が1～30mg KOHであることを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項7】 前記バインダー樹脂のガラス転移点が40～65℃であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項8】 前記バインダー樹脂に含有されるTHF不溶解分が1～20重量%であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項9】 前記トナーが、トナー中に含まれるバインダー樹脂のテトラヒドロフラン可溶分の分子量分布に

おいて、その分子量2500～10000の領域にメインピークが存在し、その数平均分子量が2500～50000の範囲にあることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真方式を用いた画像形成方法に関し、特にベルト状伝熱媒体を定着部に使用した画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真方式による画像形成では、光導電性物質等の像担持体上に静電荷による潜像を形成し、この静電潜像に対して、帯電したトナー粒子を付着させ可視像を形成している。トナーにより形成された可視像は、最終的に紙等の転写媒体に転写後、熱、圧力や溶剤気体等によって転写媒体に定着され、出力画像となる。

【0003】これらの画像形成方法は、可視像化のためのトナー粒子を帯電させる方法により、トナー粒子とキャリア粒子の攪拌・混合による摩擦帯電を用いる、いわゆる二成分現像方式と、キャリア粒子を用いずにトナー粒子への電荷付与を行う、いわゆる一成分現像方式とに大別される。また、一成分現像方式では、現像ローラーへのトナー粒子の保持に磁気力を使用するか否かにより、磁性一成分現像方式、非磁性一成分現像方式に分類される。

【0004】一方、一般に定着には、熱効率面や定着機構の簡便さ、定着部材の製造コスト面等から、定着ローラーや定着ベルト等の定着部材を直接未定着画像に圧接して、トナーを熱溶融し紙等の画像担持体に定着を行う方法、すなわち熱圧定着法が好んで採られている。

【0005】特に近年、省エネルギーや装置の小型化を目的として、ベルト状の伝熱媒体を用いた定着機構(以下、ベルト定着)が広く使われるようになってきている。

【0006】このようなベルト定着では、特に定着時にトナーの表面への接触時間を長くする事ができ、より低温度での定着が可能となる反面、トナーの溶融がより促進されてベルトの表面にトナーが融着する、いわゆるオフセット現象が発生しやすくなる。特にカラートナーにおいては、十分な透明性や高品位感を出すために適度な光沢が必要とされ、バインダー樹脂の分子量をシャープ化して、シャープメルトの特性が必要となる。これにより、定着時にトナーの溶融が促進されて、オフセット現象が発生しやすくなる。

【0007】また、定着のベルトは、耐熱樹脂製の無端もしくは有端のベルトが用いられる事が多く、これにまつわる課題としては、機械的耐久性の向上が挙げられる。また、トナー外添剤やその他の成分がベルト状伝熱媒体状へ付着し、これに伴ってベルト摩耗や傷が生じ、

ホットオフセットの発生、更には、ベルト自体の断裂が発生する場合がある。

【0008】上記の課題を解消する為に、定着機構、電子写真用トナーの面から、これまでも様々な提案がなされてきている。

【0009】一方、定着機構としては、Japan Hardcopy '94 (1994. 6. 23~24 主催 電子写真学会) に於ける発表「オンデマンド定着技術の検討」(A-11) を始めとして、いくつかの検討が試みられている。

【0010】しかしながら、この様な、定着機構単独の検討・提案では、上述と同様の事由により、上記課題の根本的な解決にはなり得ない。

【0011】また、トナーにワックスなどの定着離型材料を添加して、定着でのオフセットを防止する事が知られているが、ワックスの特性やトナー中での分散状態が不適切な場合には、現像ユニット内での長期使用により、トナー表面からワックスが脱離したり、染み出す等の現象が発生し、二成分現像剤においては、キャリア表面への汚染等が発生することで、トナーの帯電特性を悪化させ、また、一成分現像剤においては、現像ローラーや、トナーを薄層化させる為にブレードなどに融着して、トナーの均一な現像を阻害する場合が多い。従って現像の方から見ると、できる限りワックスの添加は少量である事が好ましい。

【0012】従来より通常の混練粉砕法により得られるトナーは、一般的には、不定形で、その粒度分布はブロードで、流動性が低く、転写性が低く、定着エネルギーが高く、トナー粒子間で帯電量が不均一で、帯電安定性が低いと言う問題点があった。特に定着においては粉砕法で作製された混練粉砕型のトナーは粉砕が離型剤(ワックス)の界面で割れるため表面に多く存在するので離型効果がでやすくなる一方キャリアや感光体、さらにブレードへの付着が起りやすく、性能としては不満足のものであった。

【0013】一方、混練粉砕法による前記トナーの問題点を克服するために、重合法によるトナーの製造方法が提案されている。この方法は、粉砕工程が含まれていないため、そのトナーの製造には練り工程及び粉砕工程が必要でなく、エネルギーの節約、生産時間の短縮、製品収率の向上等のコスト削減の寄与が大きい。また、このような重合法により得られる重合トナー粒子における粒度分布も、粉砕法によるトナーの粒度分布に比べてシャープな分布の形成が容易である上、ワックスの内包化も容易で、トナーの流動性を大きく向上させることもできる。また、球形トナーを得ることも容易である。

【0014】しかし、重合法によるトナーには未だ解消されていない課題も多い。重合法で得られるトナーは、重合過程において表面張力が作用するため、混練粉砕法に比較すると、粒子の真球度が高いものではあるが、そ

のトナー物性は未だ十分ではない。また、この方法ではトナーの形状をコントロール(異型化)することは容易でない。しかし、この方法は、帯電安定性、転写性については有利である。

【0015】重合法の内で行われている懸濁重合法によるトナーの製造方法では、それに用いるバインダー(結着樹脂)用モノマーは人体に対して有害性のスチレンモノマーやアクリルモノマーに限られ、そして得られるトナーにはこれらの成分が含まれるため、環境上の問題がある。また、得られるトナーは、ワックスを内包化するため、トナーを実機に使用したときに、トナーの感光体への付着は低減されるものの、トナーの定着性については、ワックスが粒子界面状に存在する粉砕法に比べて、内包化されている分、ワックスがトナー表面に染み出にくく定着効率の悪いトナーとなる。従って、重合トナーは、消費電力に対しては不利なトナーとなってしまう。さらに、重合トナーの場合、その定着性向上を図るためワックスを増量したり、ワックスの分散粒径を大きくすると、カラートナーとして用いる場合、そのカラー画像の透明性が悪化するため、OHPによるプレゼンテーション画像形成用トナーとして用いるには不適なものとなる。

【0016】重合トナーの製造法には、懸濁重合法その他、異型化が比較的可能な乳化重合法などもある。乳化重合法においても、そのモノマーはスチレンモノマーに限られる。この方法の場合も、その未反応モノマー分のトナー粒子からの完全除去や、乳化剤、分散剤のトナー粒子からの完全除去はむずかしく、トナーによる環境問題をも生じるようになってきている。

【0017】トナーの製造法として溶解懸濁法が知られている。この方法の場合、低温定着が可能なポリエステル樹脂を使用できるメリットはあるが、この方法の場合、低温定着性樹脂や着色剤を溶剤に溶解又は分散する工程において高分子量成分を加えるため、液粘度が上がり生産性上の問題が発生するようになる。さらに、この溶解懸濁法においては、トナーの表面形状に関し、球形で且つ表面を凹凸形状にすることによりトナーのクリーニングの改善を図っている(特開平9-15903号公報)が、このようなトナーは離型剤としてワックスを組成物に加えた場合、ワックスの均一分散性及び分散状態(表面存在)や顔料の均一分散性が混練粉砕のトナーに比較し低下すること及びバインダーの高分子設計の自由度が溶剤中で粒子化するため粘度の制約がありむずかしくなるので離型性の確保がむずかしい。

【0018】特開平11-133665号公報によれば、トナーの流動性改良、低温定着性改良、ホットオフセット性改良を目的に、トナーバインダーとしてウレタン変性されたポリエステルの伸長反応物からなる実用球形度が0.90~1.00の乾式トナーが提案されている。また、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写

性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナーが特開平11-149180号公報及び2000-292981号公報等に記載されている。これらの公報に記載されたトナーの製造方法は、イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーを水系媒体中でアミンと重付加反応させる高分子量化工程を含むものである。

【0019】しかしながら、前記のような工法により得られるトナーの場合、顔料やワックスの分散が悪く、顔料はトナー中に不均一に分散しているために、このトナーにより得られた画像は、透明性が低く、彩度（鮮やかさ）に劣るという問題点を有するものであった。特に、オイルレス定着においては離型材であるワックスの分散コントロールがなくオイルレス定着トナーとしての設計ができていないので十分な離型幅がとれない問題がある。また、前記トナーを用いてOHPシート上にカラー画像を形成した場合、ワックスの分散粒径が大きいのでその画像は暗い画像となる欠点を生じた。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の様な現状の問題点に鑑み、定着部で用いられるベルト状伝熱媒体と該定着部を用いた画像形成方法で使用される電子写真用トナーの相互作用の特性と、その特性の有効範囲を明らかにすることにより、実使用の上で極めて安定した良好な画像品質が、長期に亘って得られる画像形成方法、及びベルト状伝熱媒体を用いる定着方法において省エネルギーのための低温定着、耐ホットオフセット性、耐熱保存性を満足し、カラートナーにおいては光沢性能、OHPでの透明性を満足した画像形成方法を提供することを目的とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明者らはベルト方式を用いた定着装置とトナーの定着性、ホットオフセット性、耐熱保存性、特にカラートナーについての光沢性、OHPでの透明性、について鋭意検討したところ、変性されたポリエステルレジンを少なくともトナーバインダーとして含有する乾式トナーにおいて変性ポリエステルが着色剤を形成する顔料粒子の優れた分散剤として効果を発揮しカラートナーとして必要なトナーの透明性や光沢性をあげるための顔料粒子の分散や離型剤の微分散を達成しながらベルト方式によるトナーの定着、ホットオフセットをも満足することを発現した。特に従来ベルト方式を用いた定着装置との間にローラ方式による定着との違いを見出し本発明を完成するに至った。

【0022】すなわち本発明は、以下の構成よりなる。

(1) 発熱体と、該発熱体により加熱される一つ以上の伝熱媒体、及び、該伝熱媒体の一つに記録媒体を圧接させる加圧部材とにより、記録媒体上のトナー像を加熱定着する定着方法を用いた画像形成方法において、該伝熱媒体の少なくとも一つは、ベルト状伝熱媒体であり、ベ

ルト上に一定量のオイルを塗布させ又は塗布させず使用するバインダー樹脂を含有するトナーの定着方法であって、該トナーが有機溶媒中に少なくとも変性ポリエステル系樹脂からなるプレポリマー、該プレポリマーと伸長及び／又は架橋する化合物、及びトナー組成成分を含む材料を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を水系媒体中で架橋反応及び／又は伸長反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することにより得られた乾式トナーであること特徴とする画像形成方法。

【0023】(2) 前記トナー中のバインダー樹脂が、前記変性ポリエステル樹脂(i)と共に、変性されていないポリエステル樹脂(ii)を含有し、(i)と(ii)の重量比が5/95～80/20であることを特徴とする(1)記載の画像形成方法。

【0024】(3) 前記トナーがワックスを含有し、トナー内部のワックス分散径が0.1～3μmである粒子が70個数%以上を占め、ワックスの存在は透過型電子顕微鏡(TEM)観察上で粒子表面近傍に分散しているトナーであることを特徴とする(1)又は(2)記載の画像形成方法。

【0025】(4) 前記トナーの貯蔵弾性率 $G'$ が80℃で $5.5 \times 10^5 \sim 5.5 \times 10^7$ (Pa)の範囲にあり、且つ180℃で貯蔵弾性率 $G'$ が $5.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4$ (Pa)の範囲にあり、80℃～130℃の範囲において損失弾性率 $G''$ と貯蔵弾性率の比( $\tan \delta = G''/G'$ )の最大値が1.5～8.0である粘弾性特性を示すトナーであることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の画像形成方法。

【0026】(5) 前記トナーの重量平均粒径が3.0～7.0μmであり、粒径分布が $1.00 \leq D_w/D_n \leq 1.20$ ( $D_w$ :重量平均粒径、 $D_n$ :個数平均粒径)であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の画像形成方法。

【0027】(6) 前記変性されていないポリエステル樹脂の酸価が1～30mg KOHであることを特徴とする(2)～(5)のいずれかに記載の画像形成方法。

【0028】(7) 前記バインダー樹脂のガラス転移点が40～65℃であることを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の画像形成方法。

【0029】(8) 前記バインダー樹脂に含有されるTHF不溶解分が1～20重量%であることを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載の画像形成方法。

【0030】(9) 前記トナーが、トナー中に含まれるバインダー樹脂のテトラヒドロフラン可溶分の分子量分布において、その分子量2500～10000の領域にメインピークが存在し、その数平均分子量が2500～50000の範囲にあることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載の画像形成方法。

【0031】本発明に係わるトナー中のバインダー樹脂は変性ポリエステルレジンからなるプレポリマーをアミ

ン類により伸長及び／又は架橋させることにより低温定着に必要な低分子設計とホットオフセットに必要な高分子設計が可能となる。また、トナーバインダーとして変性ポリエステルレジンを使用により低温定着性やカラートナーの透明性が確保できる。さらにバインダー設計に加えて十分な離型性を得るためワックスを微分散かつ定着時ワックスがすみやかにトナー粒子中より溶出させるためワックス分散粒子が粒子表面近傍に存在した粒子構造をとることで十分な離型性を確保が可能となり粉砕トナーでおこる表面に露出したワックスが引き起こす数々の品質問題、例えばキャリアへのスペント、感光体へのフィルム、帯電変動による現像剤品質劣化などを防ぐことを可能にした。

【0032】すなわち本発明に係わる変性ポリエステル樹脂を含むトナーはトナー粒子構成において、従来の粉砕型トナーや、懸濁重合型トナー、乳化重合型トナー、溶解懸濁法などに比較して新規なトナー粒子構成を発見しその特徴がベルト定着に効果的に発揮し低温定着性、高離型性、光沢性を達成した。さらに低温定着と高離型性を向上させる目的としてトナーの特性を最適化することが好ましい。つまり該トナーの貯蔵弾性率 $G'$ が $80^{\circ}\text{C}$ で $5.5 \times 10^5 \sim 5.5 \times 10^7$  (Pa)の範囲にあり、且つ $180^{\circ}\text{C}$ で貯蔵弾性率 $G'$ が $5.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4$  (Pa)の範囲にあり、 $80^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ の範囲において損失弾性率 $G''$ と貯蔵弾性率の比 ( $\tan \delta = G'' / G'$ ) の最大値が $1.5 \sim 8.0$ である粘弾性特性を示す乾式トナーとすることで、ベルト定着において従来目的を達成することができなかったOHPでの透明性を維持しつつベルト方式での十分な離型性の確保を可能とした。この理由を発明者は以下に説明する。

【0033】つまりローラー定着やベルト定着における紙への定着はトナーの定着実効温度はサーモラベル等で観察すると $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 付近で開始していると推定される。トナーの定着実行温度からトナーのベルト定着時の熔融温度－熔融粘度を本トナーで検討した結果、トナー定着と粘弾性の関係は粘弾性であらわすと、該トナーの貯蔵弾性率 $G'$ が $80^{\circ}\text{C}$ で $5.5 \times 10^7$  (Pa)以下でなければ弾性率が高く定着がおきにくい。またこの粘弾性領域で定着がスムーズに起るのはバインダーの変性ポリエステルレジンがペーパーとの親和性が良いからで、ベルト定着はローラー定着と異なり定着圧が低いので定着やホットオフセット、カラートナーの光沢性を満足させるためには、バインダーの熱特性設計と粒子構造制御が必要となり本発明のトナー構成粒子が性能を発揮する。また、該トナーの貯蔵弾性率 $G'$ が $80^{\circ}\text{C}$ で $5.5 \times 10^5$  (Pa)未満の場合は定着性は問題ないが保存性が満足しなくなる。

【0034】一方 $180^{\circ}\text{C}$ で貯蔵弾性率 $G'$ が $5.0 \times 10^2$ 未満の場合はホットオフセットに必要なバインダーの弾性が得られない。 $1.0 \times 10^4$  (Pa)を超

える場合はホットオフセット性は十分満足するが弾性が高すぎるので低温定着性が高い温度となる。また定着圧の低いベルト定着ではカラートナーの光沢性を満足させるためにはトナーが定着開始してから十分バインダーの粘性が高くなければ十分な光沢が得られない。定着においては定着の開始する $80 \sim 130^{\circ}\text{C}$ で十分な粘性を得る必要があり粘弾性特性の $\tan \delta$  (損失弾性率 $G''$ と貯蔵弾性率の比:  $\tan \delta = G'' / G'$ ) で知ることができる。その値は実験結果より $1.5 \sim 8.0$ が光沢性が満足する結果であった。 $1.5$ より低い場合は光沢性が得られない。 $8.0$ より高い場合は光沢性は満足するがホットオフセットが満足されない。本発明に用いるトナーがホットオフセットや光沢性に対し効果がある理由としては、この顔料分散性や離型剤の分散性が $80^{\circ}\text{C}$ において比較的低い温度で溶融が開始しても $150^{\circ}\text{C}$ から $180^{\circ}\text{C}$ にかけて $G'$ が低下せずベルト定着においてトナーバインダーの凝集力が下がらず離型性が保たれることが考えられる。

【0035】粘弾性測定方法はHAAKE製 Rheo Stress RS50を用いて20mmの平行プレートにサンプル1gを固定し、周波数1Hz、温度 $70 \sim 210^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ で測定する。

【0036】次に本発明では、変性ポリエステル中に含有させるワックス粒子が適度な粒子径で粒子表面ではなく粒子表面近傍で安定して分散されることで十分ホットオフセットを満足したトナー粒子を作製できることを見出した。ワックスの分散は、通常の混合、攪拌装置を使用して行う。具体的には、ワックスを溶解させた原材料溶解液を溶解攪拌タンク等で攪拌した後、例えばアトライター、ボールミル、サンドミル、振動ミル等の粒状メディアを装備した装置により、湿式粉砕する。粒状メディアとしては、ステンレス鋼、炭素鋼等の鋼、アルミナ、ジルコニア、シリカ等が好ましく用いられる。

【0037】さらに、特に、トナー組成物を有機溶剤に溶解／又は分散し、水系媒体中で分散させてトナー粒子を得る方法においては、変性ポリエステル中の極性基部分が水と親和性を示してトナー表面に選択的に集まるため、ワックス粒子が表面に露出するのを妨げるという効果も発揮される。すなわち本発明に用いるトナーは、ワックスが粒子内で微分散された状態で内包されており、フィルムや帯電安定性の阻害などワックス分散径が大きいこと、あるいは表面近傍に存在したりすることによる悪影響がない。

【0038】なお、本発明では、ワックスと同時に顔料を投入して分散させても良い。前記の攪拌装置により、着色剤の凝集を解き、着色剤の平均粒径が $0.7 \mu\text{m}$ 程度以下、好ましくは $0.4 \mu\text{m}$ 程度以下になるまで、着色剤を分散させることができる。従って、カラートナーとした場合の光沢性、透明性にも優れ、鮮明で色再現に優れた画像を得ることができる。

【0039】定着時には、これら内包されたワックスが定着面と定着ローラの界面に速やかにしみ出すため、離型性にも優れる。この理由は、トナーバインダーが変性ポリエステル（分子量大）と変性されていないポリエステル（分子量小）から構成され、定着時に分子量の小さい部分が始めに溶融してワックスが効率良くしみ出すためである。変性ポリエステル、変性されていないポリエステルの好ましい条件については、後に詳細を述べる。

【0040】本発明においては、ワックスの最大方向の粒径をもってワックス分散径とした。具体的には、トナーをエポキシ樹脂に包埋して約100nmに超薄切片化し、四酸化ルテニウムにより染色した後、透過型電子顕微鏡（TEM）により倍率10000倍で観察を行い、写真撮影し、この写真を画像評価することにより、ワックスの分散状態を観察し分散径を測定した。本発明のトナー中に存在するワックス分散径の分布は0.1~3 $\mu$ mの粒子が70個数%以上、より好ましくは1 $\mu$ m~2 $\mu$ mの粒子が70個数%以上である。0.1 $\mu$ mより小さい粒子が多いと、充分な離型性を発現できない。また、3 $\mu$ mより大きい粒子が多いと、凝集性を示して流動性が悪化したり、フィルミングを生じたりするばかりか、カラートナーにおいては色再現性や光沢性を著しく低下させてしまう。

【0041】本発明に用いるトナーを作製する際の変性ポリエステル系樹脂からなるプレポリマーとしては、イソシアネート基を含有するポリエステル系プレポリマーが好ましく、該プレポリマーと伸長及び／又は架橋する化合物としてはアミンが好ましい。従って、本発明に用いるトナーは、好ましくは、有機溶媒中に少なくとも、イソシアネート基を含有するポリエステル系プレポリマーAが溶解し、顔料系着色剤が分散し、離型剤が溶解ないし分散している油性分散液を水系媒体中に無機微粒子及び／又はポリマー微粒子の存在下で分散させるとともに、この分散液中で該プレポリマーAをポリアミン及び／又は活性水素含有基を有するアミンBと反応させてウレア基を有するウレア変性ポリエステル系樹脂Cを形成させ、このウレア変性ポリエステル系樹脂Cを含む分散液からそれに含まれる液状媒体を除去することにより得られるものである。

【0042】ウレア変性ポリエステル系樹脂Cにおいて、そのT<sub>g</sub>は40~65℃、好ましくは45~60℃である。その数平均分子量M<sub>n</sub>は2500~50000、好ましくは2500~30000である。その重量平均分子量M<sub>w</sub>は1万~50万、好ましくは3万~10万である。

【0043】このトナーは、該プレポリマーAと該アミンBとの反応によって高分子量化されたウレア結合を有するウレア変性ポリエステル系樹脂Cをバインダー樹脂として含む。そして、そのバインダー樹脂中には着色剤が高分散している。

【0044】本発明による着色剤が均一に分散した前記トナーを得るには、トナーの製造条件に工夫を講ずることが必要であり、従来の製造条件では、前記した如き高品質のトナーを得ることはできない。

【0045】本発明の場合、前記高品質トナーを得るには、プレポリマーA、着色剤及び離型剤を含む油性分散液を形成させるに際し、該着色剤を粉碎する工程（湿式粉碎工程）を採用することが必要である。この場合の湿式粉碎工程を実施するための湿式粉碎装置としては、液体中で着色剤に衝撃力を与えて微粉碎し得る装置であればよく、任意のものをを用いることができる。このようなものとしては、従来公知の各種の湿式粉碎装置、例えば、ボールミルやビーズミル等が挙げられる。

【0046】前記湿式粉碎工程において、その温度は5~20℃、好ましくは15~20℃である。前記湿式粉碎条件を調節することにより、トナー粒子中に含まれる着色剤の分散粒径及び粒度分布を前記範囲にコントロールすることができる。前記湿式粉碎工程は、必要に応じ、反応後の分散液に対しても適用することができる。

【0047】本発明に用いるトナーにおいて、その重量平均粒径（D<sub>v</sub>）は3.0~7.0 $\mu$ mであり、その個数平均粒径（D<sub>n</sub>）との比（D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>）は1.00 $\leq$ D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub> $\leq$ 1.20である。D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>をこのように規定することにより、高解像度、高画質のトナーを得ることが可能となる。また、より高品質の画像を得るには、着色剤の重量平均粒径（D<sub>v</sub>）を3.0~7.0 $\mu$ mにし、個数平均粒径（D<sub>n</sub>）との比（D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>）を1.00 $\leq$ D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub> $\leq$ 1.20にし、且つ3 $\mu$ m以下の粒子を個数%で1~10個数%にするのがよく、より好ましくは、重量平均粒径を3~6 $\mu$ mにし、D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>を1.00 $\leq$ D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub> $\leq$ 1.15にするのがよい。このようなトナーは、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期に亘るトナーの収支が行われても、現像剤中のトナーの粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。

【0048】一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に、転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明で規定した範囲よりもトナーの重量平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着して、キャリアの帯電能力を低下させる。一方、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着が発生しやすくなる。これらの現象は、トナー中の微粉の含有率が大きく関係し、特に3 $\mu$ m以下の粒子含有量が10%を超

えると、トナーのキャリアへの付着が生じにくくなる上、高いレベルで帯電の安定性を図ることが難しくなる。

【0049】逆に、トナーの粒子径が本発明で規定した範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、重量平均粒子径／個数平均粒子径が1.20よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。

【0050】トナーの平均粒径及び粒度分布は、コールターカウンター法により測定される。トナー粒子の粒度分布の測定装置としては、コールターカウンターT A-IIやコールターマルチサイザーII（いずれもコールター社製）があげられる。本発明においてはコールターカウンターT A-II型を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科技研社製）と、PC9801パーソナルコンピュータ（NEC製）とを接続し測定した。

【0051】次に、トナーの個数分布及び体積分布の測定方法について述べる。まず、電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1～5ml加える。ここで、電解液とは1級塩化ナトリウムを用いて形成した約1%NaCl水溶液である。例えば、ISOTON-II（コールター社製）が使用できる。ここで、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして100 $\mu$ mアパーチャーを用いて、トナー粒子の体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。

【0052】チャンネルとしては、2.00～2.52 $\mu$ m未満；2.52～3.17 $\mu$ m未満；3.17～4.00 $\mu$ m未満；4.00～5.04 $\mu$ m未満；5.04～6.35 $\mu$ m未満；6.35～8.00 $\mu$ m未満；8.00～10.08 $\mu$ m未満；10.08～12.70 $\mu$ m未満；12.70～16.00 $\mu$ m未満；16.00～20.20 $\mu$ m未満；20.20～25.40 $\mu$ m未満；25.40～32.00 $\mu$ m未満；32.00～40.30 $\mu$ m未満の13チャンネルを使用し、粒径2.00 $\mu$ m以上乃至40.30 $\mu$ m未満の粒子を対象とする。本発明のトナーに係わる体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径（D<sub>v</sub>）と、その個数分布から求めた個数平均粒径（D<sub>n</sub>）により、その比D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>を求めた。

【0053】トナーの耐ホットオフセット性に関しては、これまでもバインダー樹脂の分子量分布の制御を含む様々な検討が行われてきた。低温定着性と耐ホットオフセット性という相反する性質の両立を図るための方法としては、分子量分布の広いバインダー樹脂を用いる

方法や、分子量が数十万～数百万の高分子量成分と、分子量が数千から数万の低分子量成分を含む少なくとも2つの分子量ピークを有する混合樹脂を用いる方法等がある。高分子量成分が架橋構造を持っているか又はゲルの状態であると、ホットオフセットにはより効果的である。しかし、光沢性や透明性なども求められているフルカラートナーにおいては、高分子量成分の多量の導入は好ましくない。本発明の場合、トナーはウレア結合を有する高分子量のウレア変性ポリエステル系樹脂を含むことから、透明性や光沢性を満足しながら、耐ホットオフセット性をも達成することが可能になった。

【0054】本発明によるトナー中に含まれるバインダー樹脂成分の分子量分布は、GPCにより以下のようにして測定される。40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定させ、この温度におけるカラム溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05～0.6重量％に調整した樹脂のTHF試料溶液を50～200 $\mu$ l注入して測定操作を行う。

【0055】試料の分子量測定に当たっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、Pressure Chemical Co. あるいは東洋ソーダ工業社製の分子量が $6 \times 10^2$ 、 $2.1 \times 10^2$ 、 $4 \times 10^2$ 、 $1.75 \times 10^4$ 、 $1.1 \times 10^5$ 、 $3.9 \times 10^5$ 、 $8.6 \times 10^5$ 、 $2 \times 10^6$ 、 $4.48 \times 10^6$ のものをを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いる。また、検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。

【0056】トナー中に含まれる前記バインダー成分の分子量分布におけるそのメインピーク分子量は、通常2500～10000、好ましくは2500～8000、さらに好ましくは2500～6000である。分子量1000未満の成分の量が増えると耐熱保存性が悪化する傾向となる。一方、分子量30000以上の成分が増えると単純には低温定着性が低下傾向になるが、バランスコントロールでその低下を極力押さえることも可能である。分子量30000以上の成分の含有量は1%～10%で、トナー材料により異なるが、好ましくは3～6%である。1%未満では十分な耐ホットオフセット性が得られず、10%超では光沢性、透明性が悪化するようになる。

【0057】トナー中に含まれるバインダー樹脂の数平均分子量（M<sub>n</sub>）は2500～50000で、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>の値は10以下である。10を超えると、シャープメルト性に欠け、光沢性が損なわれる。

【0058】本発明に用いるトナーを製造する方法は、無機微粒子及び／又はポリマー微粒子を含む水系媒体中に分散させたイソシアネート基含有ポリエステル系プレポリマーAを、アミンBと反応させる高分子量化工程を



含む。この場合、イソシアネート基を含有するポリエステル系プレポリマーAは、ポリオール(PO)とポリカルボン酸(PC)の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート(PIC)と反応させることによって得ることができる。この場合、ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基(アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0059】前記ポリオール(PO)としては、ジオール(DIO)および3価以上のポリオール(TO)が挙げられ、(DIO)単独、又は(DIO)と少量の(TO)の混合物が好ましい。ジオール(DIO)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；脂環式ジオール(1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)；ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール(TO)としては、3~8価又はそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)；3価以上のフェノール類(トリスフェノールP A、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0060】前記ポリカルボン酸(PC)としては、ジカルボン酸(DIC)および3価以上のポリカルボン酸(TC)が挙げられ、(DIC)単独、および(DIC)と少量の(TC)の混合物が好ましい。ジカルボン酸(DIC)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これ

らのうち好ましいものは、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸(TC)としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸(PC)としては、上述のものの酸無水物又は低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてポリオール(PO)と反応させてもよい。

【0061】ポリオール(PO)とポリカルボン酸(PC)の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1~1/1、好ましくは1.5/1~1/1、さらに好ましくは1.3/1~1.02/1である。

【0062】前記ポリイソシアネート(PIC)としては、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど)；脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど)；芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど)；芳香脂肪族ジイソシアネート( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど)；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0063】イソシアネート基を有するポリエステル系プレポリマーを得る場合、ポリイソシアネート(PIC)と活性水素を有するポリエステル系樹脂(PE)との比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]との当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1~1/1、好ましくは4/1~1.2/1、さらに好ましくは2.5/1~1.5/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、変性ポリエステルを用いる場合、そのエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマーA中のポリイソシアネート(PIC)構成成分の含有量は、通常0.5~40重量%、好ましくは1~30重量%、さらに好ましくは2~20重量%である。0.5重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量%を超えると低温定着性が悪化する。

【0064】イソシアネート基を有するポリエステル系プレポリマーA中の1分子当たり含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5~3個、さらに好ましくは、平均1.8~2.5個である。1分子当たり1個未満では、得られるウレア変性ポリエ

ステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0065】前記アミンBとしては、ポリアミン及び／又は活性水素含有基を有するアミン類が用いられる。この場合の活性水素含有基には、水酸基やメルカプト基が含まれる。このようなアミンには、ジアミン(B1)、3価以上のポリアミン(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、およびB1～B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)などが挙げられる。ジアミン(B1)としては、芳香族ジアミン(フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)；脂環式ジアミン(4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)；および脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)などが挙げられる。3価以上のポリアミン(B2)としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール(B3)としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン(B4)としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸(B5)としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B1～B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)としては、前記B1～B5のアミン類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミンBのうち好ましいものは、(B1)および(B1)と少量の(B2)の混合物である。

【0066】さらに、プレポリマーAとアミンBとを反応させる場合、必要により伸長停止剤を用いてポリエステルを調整することができる。伸長停止剤としては、活性水素含有基を有しないモノアミン(ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの(ケチミン化合物)などが挙げられる。その添加量は、生成するウレア変性ポリエステルに所望する分子量との関係で適宜選定される。

【0067】アミンBとイソシアネート基を有するプレポリマーAとの比率は、イソシアネート基を有するプレポリマーA中のイソシアネート基 $[\text{NCO}]$ と、アミンB中のアミノ基 $[\text{NHx}]$ ( $x$ は1～2の数を示す)の当量比 $[\text{NCO}]/[\text{NHx}]$ として、通常1/2～2/1、好ましくは1.5/1～1/1.5、さらに好ましくは1.2/1～1/1.2である。 $[\text{NCO}]/[\text{NHx}]$ が2を超えたり1/2未満では、ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0068】ウレア変性ポリエステル(UMPE)は、ワンショット法などの公知の方法により製造される。ウレア変性ポリエステル(UMPE)の重量平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2万～50万、さらに好ましくは3万～10万である。1万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。

【0069】本発明においては、必要に応じて用いる前記ウレア結合で変性されたポリエステル系樹脂(UMPE)は単独使用だけでなく、このものと共に、変性されていないポリエステル系樹脂(PE)をトナーバインダー成分として含有させることもできる。(PE)を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、(UMPE)の単独使用の場合よりも好ましい。(PE)としては、前記(UMPE)のポリエステル成分と同様なポリオール(PO)とポリカルボン酸(PC)との重縮合物などが挙げられ、好ましい(PE)の分子量は(UMPE)の場合と同様である。また、(PE)は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。(UMPE)と(PE)は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、(UMPE)のポリエステル成分と(PE)は類似の組成が好ましい。(PE)を含有させる場合の(UMPE)と(PE)の重量比は、通常5/95～80/20、好ましくは5/95～30/70、さらに好ましくは5/95～25/75、特に好ましくは7/93～20/80である。(UMPE)の重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0070】(PE)の水酸基価は5以上であることが好ましい。(PE)の酸価(mg KOH/g)は通常1～30、好ましくは5～20である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすく、さらには紙への定着時紙とトナーの親和性がよく、低温定着性が向上する。しかし、酸価が30を超えると帯電の安定性特に環境変動に対し悪化傾向がある。プレポリマーAとアミンBとの重付加反応においては酸価がふれると造粒工程でのぶれにつながり乳化における制御がむずかしくなる。

【0071】本発明において、バインダー樹脂のガラス転移点( $T_g$ )は通常40～65℃、好ましくは45～60℃である。40℃未満では耐熱性が悪化し65℃を超えると低温定着性が不十分となる。

【0072】本発明で用いる顔料系着色剤としては、従来公知の各種の顔料が使用できる。このようなものは、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエロー

L、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーカーレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、バラレッド、ファイセーレッド、バラクロールトニトロアニリンレッド、リゾールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL、F4RH）、ファストスカーレットVD、バルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リゾールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ボグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロムバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナー中、通常、1～15重量%、好ましくは3～10重量%である。

【0073】本発明のトナーには、トナーバインダー、着色剤とともに離型剤（ワックス）を含有させる。このワックスとしては従来公知の各種のものが使用できる。このようなものとしては、例えば、ポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエ

リスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1，18-オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカン酸エステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。ワックスの融点は、通常40～160℃であり、好ましくは50～120℃、さらに好ましくは60～90℃である。融点が40℃未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160℃を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの熔融粘度は、融点より20℃高い温度での測定値として、5～1000cpsが好ましく、さらに好ましくは10～100cpsである。1000cpsを超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。トナー中のワックスの含有量は、通常0～40重量%であり、好ましくは3～30重量%である。

【0074】本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知の各種のものが使用できる。このようなものには、例えば、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、四級アンモニウム塩（フッ素変性四級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体又は化合物、タングステンの単体又は化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物等が挙げられる。

【0075】本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定さ

れるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2～5重量部の範囲がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤、離型剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練する事もできるし、もちろん有機溶剤に溶解、分散する際に加えても良い。

【0076】本発明で得られた着色剤含有トナー粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\mu\text{m}$ ～ $2\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20\sim500\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5重量%であることが好ましく、特に0.01～2.0重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

【0077】この他、高分子系微粒子を用いることができる。このようなものとしては、ソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

【0078】このような外添剤は、表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においてもその流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。表面処理剤としては、例えば、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、シリコンオイル、変性シリコンオイルを好ましいものとして挙げることができる。

【0079】感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることかできる。ポリマー微粒子は比較粒度分布が狭く、体積平均粒径が $0.01\sim1\mu\text{m}$ の

ものが好ましい。

【0080】次に、本発明のトナーの製造法について詳述する。本発明のトナーを製造するには、先ず、油性分散液調製工程において、有機溶媒中に、イソシアネート基含有ポリエステル系プレポリマーAが溶解し、着色剤が分散し、離型剤が溶解ないし分散している油性分散液を調製する。

【0081】この油性分散液体は、それに含まれている着色剤を微粉碎し、均一分散させるために、これを、湿式粉碎工程において、湿式粉碎装置を用いて粉碎処理する。この場合、その粉碎処理時間は30～120分程度である。

【0082】次に、前記のようにして得られた油性分散液は、これを、分散（乳化）工程において、水系媒体に無機微粒子及び／又はポリマー微粒子の存在下で分散（乳化）させて水中油型の分散液（乳化液）を形成させるとともに、この分散液中でそれに含まれるイソシアネート基含有ポリエステル系プレポリマーAを、反応工程において、アミンBと反応させてウレア結合を有するウレア変性ポリエステル系樹脂Cを生成させる。

【0083】前記有機溶媒としては、ポリエステル系樹脂を溶解し、水に不溶であるか難溶もしくは微溶のものが用いられる。その沸点は、通常、 $60\sim150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $70\sim120^\circ\text{C}$ である。このようなものとしては、例えば、酢酸エチルや、メチルエチルケトン等が挙げられる。

【0084】本発明においては、着色剤としては、前記したマスターバッチ着色剤粒子を用いることが好ましく、これによって、着色剤の均一分散を効率良く行うことができる。

【0085】本発明において、油性分散液を水系媒体中に分散させる場合、その分散装置としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の分散機が適用できる。分散粒子の粒径を $2\sim20\mu\text{m}$ にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常 $1000\sim3000\text{rpm}$ 、好ましくは $5000\sim20000\text{rpm}$ である。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1～5分である。分散時の温度としては、通常、 $0\sim150^\circ\text{C}$ （加圧下）、好ましくは $40\sim98^\circ\text{C}$ である。高温なほうが、分散液の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0086】油性分散液中に含まれるプレポリマーA、着色剤、離型剤等のトナー固形物100部に対する水系媒体の使用量は、通常50～2000重量部、好ましくは100～1000重量部である。50重量部未満ではトナー固形物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもでき

る。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

【0087】湿式粉碎処理した油性液体をその処理後水系媒体中に分散させるまでの時間は、できるだけ短時間であることが好ましい。

【0088】本発明で用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

【0089】トナー固形物を含む油性相が水に含まれる液体（水系媒体）に乳化、分散するためには、分散剤として、各種の界面活性剤（乳化剤）を用いることができるが、このようなものとしては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N, N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0090】また、本発明では、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2~10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールナトリウム、3-[オメガフルオロアルキル(C6~C11)オキシ]-1-アルキル(C3~C4)スルホン酸ナトリウム、3-[オメガフルオロアルカノイル(C6~C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11~C20)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7~C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4~C12)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6~C10)-N-エチルスルホングリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6~C16)エチルリン酸エステル

などが挙げられる。

【0091】商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113（旭硝子社製）、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129（住友3M社製）、ユニダインDS-101、DS-102、（タイキン工業社製）、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833（大日本インキ社製）、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、（トーケムプロダクツ社製）、フタージェントF-100、F150（ネオス社製）などが挙げられる。

【0092】また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは三級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族四級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121（旭硝子社製）、フロラードFC-135（住友3M社製）、ユニダインDS-202（ダイキン工業社製）、メガファックF-150、F-824（大日本インキ社製）、エクトップEF-132（トーケムプロダクツ社製）、フタージェントF-300（ネオス社製）などが挙げられる。

【0093】水系媒体中に存在させる無機微粒子としては、水に不溶ないし難溶の従来公知の各種の無機化合物が用いられる。このようなものとしては、リン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなどが挙げられる。

【0094】水系媒体中に存在させるポリマー微粒子としては、水に不溶ないし難溶性の従来公知の各種のものが用いられる。このようなものとしては、炭化水素系樹脂、含フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂等の疎水性高分子の微粒子が挙げられる。

【0095】前記微粒子の粒径は、通常、トナーの粒径よりも小さくなり、粒径均一性の観点から、粒径比〔微粒子の体積平均粒径〕／〔トナーの体積平均粒径〕の値が0.001~0.3の範囲であるのが好ましい。かかる粒径比が、0.3より大きいと微粒子がトナーの表面に効率よく吸着しないため、得られるトナーの粒度分布が広がる傾向がある。

【0096】微粒子の重量平均粒径は、所望の粒径のトナーを得るのに適した粒径になるように、上記粒径比の範囲で適宜調整することができる。例えば、重量平均粒子径5 $\mu$ mのトナーを得たい場合には、好ましくは0.0025~1.5 $\mu$ m、特に好ましくは0.005~1.0 $\mu$ mの範囲、10 $\mu$ mのトナーを得た場合には、好ましくは0.005~3 $\mu$ m、特に好ましくは0.05~2 $\mu$ mである。

【0097】本発明では、水系媒体中には、分散安定剤

として、水系媒体中で高分子系保護コロイドを形成する各種の親水性高分子物質を存在させることができる。このような高分子物質において、それを構成するモノマー成分を示すと、以下のものを示すことができる。

【0098】アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\alpha$ -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸又は無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコール又はビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、又はビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、又はその複素環を有するものなどのホモポリマー又は共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

【0099】本発明において好ましく用いることのできる他の高分子物質としては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセル

ロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類が挙げられる。

【0100】本発明において、プレポリマーAとアミンBとの重付加反応後に得られた乳化分散液からそれに含まれる液状媒体を除去するためには、液状媒体除去工程において、系全体を徐々に昇温し、有機溶媒を蒸発除去する工程を含む方法を採用することができる。この有機溶媒の除去前の液攪拌の強さと有機溶媒の除去時間によりトナー円形度の制御が可能となる。ゆっくり脱溶媒することにより形状はより真球円形度で表わすと0.980以上になり攪拌を強く短時間に脱溶媒を行うことにより、凹凸状や不定形になり円形度で表わすと0.900~0.950になる。水系媒体中に乳化分散させさらに反応させた後の乳化液を脱液媒中に攪拌槽にて温度30~50℃の強い攪拌力で攪拌しながら脱液媒を行うことにより、円形度の制御が可能で0.850~0.990の範囲の形状制御が可能となる。これは造粒中に含有される酢酸エチル等の有機溶媒が急激に除去されることにより体積収縮が起ったものと考えられる。

【0101】前記液状媒体の除去は、乳化分散液を乾燥雰囲気中に噴霧して、有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成するとともに、水系分散剤を蒸発除去する方法を採用することも可能である。乳化分散液が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、好ましくは使用される最高沸点の液状媒体のその沸点以上の温度に加熱された各種気流が用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で高品質トナーが得られる。

【0102】反応後の分散液を、その反応後脱溶媒するまでの時間は、短時間であることが好ましいが、通常、25時間以内である。

【0103】なお、無機微粒子としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、そのリン酸カルシウム塩等の無機微粒子を溶解した後、水洗するなどの方法によって、トナー粒子から無機微粒子を除去することができる。その他、酵素による分解操作によっても除去できる。

【0104】分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、プレポリマーAとアミンBとの反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

【0105】さらに、反応後の分散液の粘度を低くするために、水系媒体中には、プレポリマーやウレア変性ポリエステルが可溶の溶剤を添加することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることがその除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1,

2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。プレポリマーA 100部に対する溶剤の使用量は、通常0~300部、好ましくは0~100部、さらに好ましくは25~70部である。溶剤を使用した場合は、プレポリマーAとアミンBとの反応後、常圧又は減圧下にて加温してその溶剤を除去する。

【0106】プレポリマーAとアミンBとの反応時間は、プレポリマーAの有するイソシアネート基構造とアミンBの組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分~40時間、好ましくは2~24時間である。反応温度は、通常、0~150℃、好ましくは40~98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【0107】プレポリマーAとアミンBとの反応後の乳分化分散液中のトナー粒子の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行うときには、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。この場合の分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、又は粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、又は粗粒子はウェットの状態でも構わない。

【0108】用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行うのが好ましい。

【0109】乾燥後のトナー粒子を、必要に応じての離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子などの異種粒子と混合して使用する場合、その混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって、トナー粒子表面でその異種粒子を固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

【0110】具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士又は複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などがあげられる。

【0111】本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる

場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良い。この現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1~10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20~200 $\mu$ m程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコン樹脂等が使用できる。また、必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径1 $\mu$ m以下のものが好ましい。平均粒子径が1 $\mu$ mより大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

【0112】また、本発明のトナーは、キャリアを使用しない一成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

【0113】

【発明の実施の形態】本発明の画像形成方法に使用する定着装置の一例を図1に示す。図1において2は金属製（アルミニウム、鉄等）芯金に弾性体（シリコンゴムなど）を被覆した定着ローラーであり、1は金属性（アルミニウム、鉄、銅、ステンレス等からなるパイプ）中空筒状芯金からなり内部等に加熱源5を有する加熱ローラーである。7は加熱ローラー1部分に接する定着ベルト3の表面温度を測定する為の温度センサーである。定着ローラー2と加熱ローラー1との間に定着ベルト3が張設されている。定着ベルト3は熱容量の小さい構成であり、基体（ニッケルやポリイミドなどの30から150 $\mu$ m程度の厚さ）上に、離型層（シリコンゴムで50から300 $\mu$ mの厚さや、フッ素系樹脂で10から50 $\mu$ m程度の厚さなど）が設けられたものである。また、4は金属製芯金に弾性体を被覆した加圧ローラーであり、定着ベルト3を介して定着ローラー2を下方から押圧す

ることにより、定着ベルト3と加圧ローラー4との間にニップ部を形成している。また、それぞれの部材の寸法は、必要とされる各種の条件により設定される。

【0114】なお、これらは一例であり、例えば定着ローラー2や、加圧ローラー4の内部に加熱源を設けることも可能であり、本発明では、この例以外の構成で定着ベルトを使用した定着装置も適用される。

【0115】

【実施例】以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

【0116】実施例1

(ポリエステルの製造例) 冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシサイド2モル付加物690部、テレフタル酸266部を常圧下、210℃で10時間重縮合し、次いで10～15mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応した冷却した。変性されていないポリエステル(a)を得た。

【0117】(プレポリマーの製造例) 冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシサイド2モル付加物800部、イソフタル酸200部、テレフタル酸60部、およびジブチルチンオキシサイド2部を入れ、常圧で210℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応した後、160℃まで冷却した。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート170部と2時間反応を行いイソシアネート基含有プレポリマー(1)を得た。

【0118】(ケチミン化合物の製造例) 攪拌棒および温度計の付いた反応槽中にイソホロンジアミン30部とメチルエチルケトン70部を仕込み、50℃で5時間反応を行いケチミン化合物(1)を得た。

【0119】(トナーの製造例) ビーカー内に前記のプレポリマー(1)14.3部、ポリエステル(a)55部、酢酸エチル78.6部を入れ、攪拌し溶解した。次いで別途、離型剤であるライスワックス(融点83℃)10部、銅フタロシアニンブルー顔料4部、酢酸エチル

を100部ビーズミルに入れ30分分散した。2つの液を混合し40℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで5分攪拌した後、ビーズミルで10分間20℃において分散処理した。これをトナー材料油性分散液(1)とする。ビーカー内にイオン交換水306部、リン酸三カルシウム10%懸濁液265部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、この水分散液(1)に上記トナー材料油性分散液(1)及びケチミン化合物(1)2.7部を加え、30分攪拌を続けながらウレアー反応させた。反応の伸長と架橋状態はこの攪拌中に起り増粘状態を観察しながら反応を終了させる。またこの時間が長過ぎると伸長がいきすぎ粒子が造粒できない。ワックスについては長いと粒子表面近傍から内部に集まりやすくなる。反応後の分散液(粘度: 3500mP・s)を減圧下1.0時間以内に50℃以下の温度で有機溶剤を除去した後、汙別、洗浄、乾燥し、次いで風力分級し、球形状のトナー母体粒子(1)を得た。

【0120】次に、得られた母体粒子(1)100部、帯電制御剤(オリエント化学社製ボントロン E-84)0.25部をQ型ミキサー(三井鉱山社製)に仕込み、タービン型羽根の周速を50m/secに設定して混合処理した。この場合、その混合操作は、2分間運転、1分間休止を5サイクル行い、合計の処理時間を10分間とした。

【0121】さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)を0.5部添加し、混合処理した。この場合、その混合操作は、周速を15m/secとして30秒混合1分間休止を5サイクル行なった。得られたトナー(1)の性状及び下記のように評価した結果を表1、2に示す。

【0122】[各種品質特性の測定方法] 品質特性測定は以下の通りに行なった。なお、以下㉑～㉓の特性評価は、図1に示すベルト定着を以下の条件にて実施した。

【0123】

ベルト張力 : 1.5kg/片

ベルト速度 : 170mm/sec

定着ニップ幅 : 10mm

定着ローラー : ローラー径 ;  $\Phi$ 38mm、表面材質と硬度 ; シリコン発砲体で約30度(アスカーC硬度)

加圧ローラー : ローラー径 ;  $\Phi$ 50mm

表面材質と硬度 ; PFAチューブ+シリコンゴム厚み1mmで約75度(アスカーC硬度)

芯金径 ;  $\Phi$ 48mm(鉄、肉厚1mm)

加熱ローラー : ローラー径 ;  $\Phi$ 30mm、(アルミ、肉厚2mm)

定着ベルト : ベルト径 ;  $\Phi$ 60mm

基体 ; 約40 $\mu$ m厚のニッケル

離型層 ; 約150 $\mu$ mのシリコンゴム、ベルト幅310mm



m)

## 【0124】⑤オフセット未発生温度範囲

リコー製カラー複写機プリテール550を用いて、転写紙(リコー製タイプ6000-70W)に、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの単色及び中間色として、レッド、ブルー、グリーンから成るベタ画像を単色で、 $1.0 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ のトナーが現像される様に調整を行ない、図1に示したベルト定着装置(前記記載条件のもの)にて、定着ベルトの温度が可変となる様に調整を行なって、オフセットの発生しない温度を測定した。

## 【0125】⑥光沢度

上記単色画像サンプルにおいて、定着ベルト表面温度が $160^\circ\text{C}$ の時のサンプルの光沢度を、日本電色工業株式会社製のグロスメーターにより、入射角度 $60^\circ$ により計測した。この光沢度は、値が高い程、光沢感が出る。フルカラーのコピー画像としては、適度な光沢が好まれ、 $10 \sim 30\%$ 程度が好ましい。

## 【0126】⑦ヘイズ度

上記単色画像サンプルを、転写紙としてリコー製のOHPシート(タイプPPC-DX)を用い、定着ベルト表面温度が $160^\circ\text{C}$ の時のサンプルのヘイズ度を、スガ試験機株式会社製の直読ヘイズ度コンピューターHGM-2DP型により測定した。このヘイズ度は、曇り度とも言われ、トナーの透明性を示す尺度として測定され、値の低いほど透明性が高く、OHPシートを用いた場合の発色性が良好なものとなる。また、良好な発色性を示すヘイズ度の値は、 $30\%$ 以下が好ましく、特に $20\%$ 以下である場合が好ましい。ヘイズ度は以下のように評価した。

○: 透明性は良好

△: 透明性はやや低下

×: 透明性なし

## 【0127】⑧耐熱保存性

トナーを $50^\circ\text{C} \times 8$ 時間保管後、42メッシュのふるい実施例2

(マゼンタマスターバッチ粒子の作製)

水

Pigment Red 57

をフラッシュャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂(酸価; 3、水酸基価; 25、Mn; 3500、Mw/Mn; 4.0、Tg;  $60^\circ\text{C}$ ) 1200部を加え、 $150^\circ\text{C}$ で30分混練後、キシレン1000部を加えさらに1時間混練した後、水とキシレンを除去後、圧延冷却しバルペライザーで粉碎、さらに3本ロールミルで2パスしマゼンタ色のマスターバッチ顔料(MB1-M)(平均粒径約 $0.2 \mu\text{m}$ )を得た。

【0132】(プレポリマーの製造例) 冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物856部、イソフタ

にて2分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性とした。耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。以下の4段階で評価した。

×:  $30\%$ 以上△:  $20 \sim 30\%$ ○:  $10 \sim 20\%$ ◎:  $10\%$ 未満

## 【0128】⑨定着下限温度

上記ベルト定着器を備えた装置を用い、画像はリコー製カラー複写機プリテール550を用い、これにリコー製のタイプ6200紙をセットし複写テストを行った。定着画像をバットで擦った後の画像濃度の残存率が $70\%$ 以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

## 【0129】⑩帯電安定性

ブロー法にて低温低湿、高温高湿の帯電量を測定し、その変動幅を評価する。キャリアにシリコン樹脂コート鉄粉を用い、環境は $30^\circ\text{C} 90\%$ 条件と $10^\circ\text{C} 30\%$ 条件で測定しその変化が少ないことが必要である。

×: 使用不可

△: 差が大きい

○: 差がやや大きい

◎: 差が少なく安定

## 【0130】⑪THF不溶分測定方法

樹脂又はトナー約 $1.0 \text{ g}$ (A)を精評する。これにTHF約 $50 \text{ g}$ を加えて攪拌溶解し次に遠心分離で分け $20^\circ\text{C}$ で24時間静置する。これを、グラスフィルターを用いて不溶分を分離する。このろ液の溶剤分を真空乾燥し樹脂分のみ残査量(B)を計測する。この残査量がTHF溶解分である。THF不溶分(%)は下記式より求める。

$$\text{THF不溶分}(\%) = \{ (A) - (B) \} / (A)$$

## 【0131】

600部

含水ケーキ(固形分 $50\%$ ) 200部

ル酸200部、テレフタル酸20部、およびジブチルチンオキシド4部を入れ、常圧で $250^\circ\text{C}$ で6時間反応し、さらに $50 \sim 100 \text{ mmHg}$ の減圧で脱水しながら5時間反応した後、 $160^\circ\text{C}$ まで冷却して、これに18部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、 $80^\circ\text{C}$ まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート170部と2時間反応を行いイソシアネート基含有プレポリマー(2)を得た。

【0133】(トナーの製造例) ビーカー内に前記のプレポリマー(2)15.4部、ポリエステル(a)50部、酢酸エチル95.2部を入れ、攪拌し溶解した。次

いで、キャンデリラワックスを10部、酢酸エチルを100部ビーズミルに入れ30分分散した。2つの液を混合し、前記のマゼンタマスターバッチ粒子10部を入れ、85℃にてTK式ホモミキサーで10000rpmで攪拌した後、実施例1同様にビーズミルにより湿式粉碎処理して、トナー材料油性分散液(2)を得た。

【0134】次いで、実施例1と同様にして得た水分分散液(2)を用いた以外は実施例1と同様にして球形状の母体トナー粒子(2)を得た。次いで、帯電制御材としてオリエント製ポントロンE-84をE-89に変更する以外は実施例1と同様にしてトナー(2)を得た。そのトナーの性状及び実施例1同様に評価した結果を表1、2に示す。

#### 【0135】実施例3

(プレポリマーの製造例) 冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物755部、イソフタル酸195部、テレフタル酸15部、およびジブチルチンオキサイド4部を入れ、常圧で220℃で8時間反応し、さらに50~100mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応した後、160℃まで冷却して、これに10部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート170部と2時間反応を行いイソシアネート基含有プレポリマー(3)を得た。

【0136】(トナーの製造例) ビーカー内に前記のプレポリマー(3)15.4部、ポリエステル(a)50部、酢酸エチル95.2部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、ライスワックスを10部、実施例2のマスターバッチ粒子15部を入れ、85℃にてTK式ホモミキサーで14000rpmで攪拌し、均一に分散させた後、ビーズミルにて15℃にて60分湿式粉碎処理した。これをトナー材料油性分散液(3)とする。ビーカー内にイオン交換水465部、炭酸ナトリウム10%懸濁液245部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4部を入れ、攪拌して水分分散液(3)を得た。次いでこの水分分散液(3)を40℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料油性分散液(3)を投入し10分間攪拌した後、ケチミン化合物(1)2.7部を加え反応させた。その後40℃1時間以内で溶剤を除去し、次いで実施例2と同様にして、分別、洗浄、乾燥した後、球形状のトナー母体粒子を(3)を得た。

【0137】次に、この母体トナー粒子を用いた以外は実施例1同様にして、トナー(3)を得た。そのトナーの性状及び実施例1と同様に評価した結果を表1、2に示す。

#### 【0138】比較例1

(トナーバインダーの合成) ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物354部およびイソフタル酸1

66部をジブチルチンオキサイド2部を触媒として重縮合し、比較トナーバインダー(11)を得た。この比較トナーバインダー(11)のT<sub>g</sub>は57℃であった。

【0139】(トナーの作製) ビーカー内に前記の比較トナーバインダー(11)100部、酢酸エチル溶液200部、銅フタロシアニンブルー顔料4部、実施例1で使用したライスワックス5部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、比較分散液(11)を得た。この分散液(11)を用いた以外は、実施例1と同様にトナー化し、体積平均粒径6μmの比較トナー(11)を得た。トナーの性状及び実施例1と同様に評価した結果を表1、2に示す。

#### 【0140】比較例2

(トナーバインダーの合成) 冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物343部、イソフタル酸166部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、80℃まで冷却し、トルエン中にてトルエンジイソシアネート14部を入れ110℃で5時間反応を行い、次いで脱溶剤し、ピークトップ分子量7000のウレタン変性ポリエステルを得た。ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物363部、イソフタル酸166部を実施例1と同様に重縮合し、ピーク分子量3800、酸価7の変性されていないポリエステルを得た。上記ウレタン変性ポリエステル350部と変性されていないポリエステル650部をトルエンに溶解、混合後、脱溶剤し、比較トナーバインダー(12)を得た。この比較トナーバインダー(12)のT<sub>g</sub>は58℃であった。

【0141】(トナーの作製) 比較トナーバインダー(12)100部、実施例2に使用したマスターバッチ粒子とカルナバワックスをそれぞれ10部を加え下記の方法でトナー化した。まず、ヘンシェルミキサーを用いて予備混合した後、連続式混練機で混練した。ついでジェット粉碎機で微粉碎した後、気流分級機で分級し、体積平均粒径6μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して比較トナー(12)を得た。そのトナーの性状及び実施例1と同様に評価した結果を表1、2に示す。

#### 【0142】比較例3

比較例1において、定着手段を、加熱部材を内包した加熱ローラと、この加熱ローラに当接する加圧ローラ(定着ローラ)とを備えた熱ローラ定着方式により記録媒体上のトナー像を加熱定着するローラ定着手段に変えた以外は比較例1と同様なトナーを用い、定着評価を行なった。評価結果を表2に示す。

#### 【0143】比較例4

比較例2において、定着手段を比較例3のローラ定着

手段に変えた以外は比較例2と同様なトナーを用い、定着評価を行なった。評価結果を表2に示す

【0144】

【表1】

表1

	組成				物性								
	バインダー ①	バインダー ②	アミン類	離型材	ワックスの 分散粒径 μmの%	80°Cg' (Pa)	180°Cg' (Pa)	Tanδ	ピーク トップ	Mn (×1000)	AV	i'g	THF 不溶解分(%)
					0.1~3 μmの%	5.5×10 <sup>5</sup> ~ 5.5×10 <sup>7</sup>	5.0×10 <sup>2</sup> ~ 1.0×10 <sup>4</sup>	1.5~ 8.0	2500~ 10000	2500~ 50000	1 ~ 30	40 ~ 65	1~20
実施例1	ノレポリマ 1	ポリエステル (a)	ケチミン 1	ライム ワックス	80	5.5×10 <sup>6</sup>	9.0×10 <sup>2</sup>	2.5	4000	10	10	55	10
実施例2	ノレポリマ 2	ポリエステル (a)	ケチミン 1	キャンデ リツ	80	2.5×10 <sup>6</sup>	5.0×10 <sup>3</sup>	3.5	5200	8	8	60	12
実施例3	ノレポリマ 3	ポリエステル (a)	ケチミン 1	ライム ワックス	80	1.5×10 <sup>7</sup>	1.5×10 <sup>3</sup>	6.5	4500	16	16	62	15
実施例4	ノレポリマ 4	ポリエステル (a)	ケチミン 1	カルナバ ワックス	70	4.5×10 <sup>6</sup>	9.0×10 <sup>2</sup>	4.0	6000	4	4	52	5
比較例1	-	ポリエステル		ライム ワックス	40	1.5×10 <sup>5</sup>	5.0×10 <sup>2</sup>	8.0	8000	4	7	57	0
比較例2	-	蜜性 ポリエステル		カルナバ ワックス	50	9.5×10 <sup>7</sup>	8.0×10 <sup>2</sup>	0.8	15000	15	7	58	0

【0145】

【表2】

表2

	Dv	Dn	Dv/Dn	定着下限 温度(°C)	ホットオフセ ット性(°C)	光沢度 (%)	帯電 安定性	ヘイム度	耐熱 保存性	色再現性
	3.0 ~ 7.0		1.00~ 1.20							
実施例1	5.5	4.8	1.15	150	220	25	○	○	○	○
実施例2	6.8	6.2	1.1	150	220	18	○	○	○	○
実施例3	4.9	4.2	1.17	160	230	21	○	○	○	○
実施例4	6.9	6.2	1.11	140	220	26	○	○	○	○
比較例1	6	4.6	1.3	155	180	24	×	○	×	△
比較例2	7.5	6.1	1.22	170	180	8	△	×	○	△
比較例3				150	180					
比較例4				160	220					

【0146】

【発明の効果】本発明によると、離型剤の露出によるキャリア付着の発生なく低温度定着性と高離型性を満足し、より鮮明な画像を得る画像形成方法が得られる。

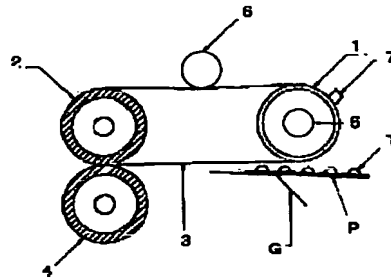
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いるベルト定着方法の一例の模式断面図である。

【符号の説明】

- 1 加熱ローラー
- 2 定着ローラー
- 3 定着ベルト
- 4 加圧ローラー
- 5 加熱源
- 7 温度センサー

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 山下 裕士  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
(72)発明者 杉山 恒心  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
(72)発明者 渡辺 和人  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 田中 千秋  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB03 CA08 CA14  
CA17 EA03 EA05 EA06 EA07  
EA10 FB01  
2H033 AA02 AA09 BA11 BA12 BA41  
BA58 BB01